



application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2666237

[Date of registration] 27.06.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-97471

(43)公開日 平成8年(1996)4月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 33/00

21/205

識別記号

C  
A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平6-252896

(22)出願日

平成6年(1994)9月20日

(71)出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 佐々 道成

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤谷 修

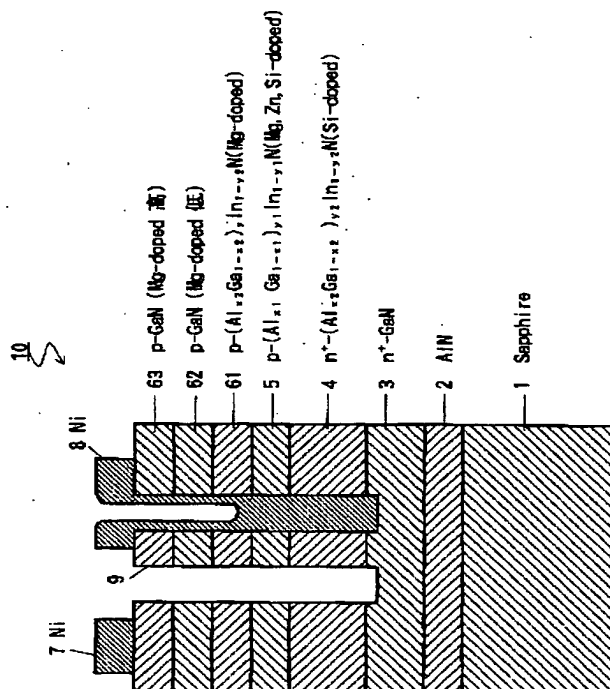
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 3族窒化物半導体発光素子

(57)【要約】

【目的】駆動電圧の低下

【構成】サファイア基板1上に、500 ÅのAlNのバッファ層2、膜厚約2.0 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のSiドープGaNの高キャリア濃度 $n^+$ 層3、膜厚約2.0 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のSiドープの $(\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2})_{y2}\text{In}_{1-y2}\text{N}$ の高キャリア濃度 $n^+$ 層4、膜厚約0.5 μm、Mg、Zn及びSiドープの $(\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1})_{y1}\text{In}_{1-y1}\text{N}$ のp伝導型の発光層5、膜厚約1.0 μm、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のMgドープの $(\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2})_{y2}\text{In}_{1-y2}\text{N}$ のp層6 1、膜厚約0.2 μm、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、Mg濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のMgドープのGaNから成る第2コンタクト層6 2、膜厚約500 Å、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、Mg濃度 $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のMgドープのGaNから成る第1コンタクト層6 3が形成されている。p層6 1と高キャリア濃度 $n^+$ 層4とに、それぞれ、接続するニッケルで形成された電極7と電極8とが形成。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 3 族窒化物半導体 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ;  $X=0, Y=0, X+Y=0$  を含む) で形成された p 伝導型を示す p 層、n 伝導型を示す n 層を有する発光素子において、前記 p 層に対するコンタクト層であって金属電極に直接接合している層を前記 p 層よりも高濃度にアクセプタ不純物をドーピングしたことを特徴とする発光素子。

【請求項 2】 前記アクセプタ不純物はマグネシウム (Mg) であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 3】 前記コンタクト層は、マグネシウム (Mg) が  $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  に添加された p 伝導型を示す層としたことを特徴とする請求項 2 に記載の発光素子。

【請求項 4】 前記 p 層に対するコンタクト層であって金属電極に直接接合している層をマグネシウム (Mg) が  $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  に添加された p 伝導型を示す層としたことを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 5】 前記コンタクト層は、マグネシウム (Mg) が  $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  に添加され金属電極に直接接合した p 伝導型を示す第 1 層と、マグネシウム (Mg) が  $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  の範囲で前記第 1 層よりも低濃度に添加され p 伝導型を示す第 2 層との複層で構成したことを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 6】 前記コンタクト層は、マグネシウム (Mg) が  $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  に添加され金属電極に直接接合した p 伝導型を示す層であり、前記コンタクト層に接合する前記 p 層は、マグネシウム (Mg) が  $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  の範囲で前記コンタクト層よりも低濃度に添加され p 伝導型を示す層で構成したことを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 7】 前記コンタクト層は GaN であり、前記金属電極はニッケル (Ni)、又は、ニッケル合金であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 に記載の発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は 3 族窒化物半導体を用いた発光素子に関する。

## 【0002】

【従来技術】 従来、青色の発光ダイオードとして AlGaInN 系の化合物半導体を用いたものが知られている。その化合物半導体は直接遷移型であることから発光効率が高いこと、光の 3 原色の 1 つである青色を発光色とすること等から注目されている。

【0003】 最近、AlGaInN 系半導体においても、Mg をドーピングして電子線を照射したり、熱処理により p 型化できることが明らかになった。この結果、従来の n 層と半絶縁層 (i 層) とを接合させた MIS 型に換えて、AlGaIn

の p 層と、Zn ドープの InGaInN の発光層と、AlGaInN の n 層とを用いたダブルヘテロ pn 接合を有する発光ダイオードが提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のダブルヘテロ pn 接合型の発光ダイオードにおいて、p 層に対するコンタクト層はマグネシウムが  $10^{19} / \text{cm}^3$  のオーダーで添加された GaN が用いられている。このコンタクト層のキャリア濃度は  $7 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  で高濃度であり、ホールの注入効率が低い。しかしながら、本発明者らは、このコンタクト層は金属電極に対してショットキー障壁を形成するため、このことが駆動電圧を低下できない原因となっていることを初めて明らかにした。

【0005】 従って、本発明の目的は、ホールの注入効率を低下させることなく、且つ、金属電極に対して良好なオーミック接触が得られるコンタクト層の構造を新たに考案することで、発光素子の駆動電圧を低下することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 に記載の発明は、3 族窒化物半導体 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ;  $X=0, Y=0, X+Y=0$  を含む) で形成された p 伝導型を示す p 層、n 伝導型を示す n 層を有する発光素子において、p 層に対するコンタクト層であって金属電極に直接接合している層を p 層よりも高濃度にアクセプタ不純物をドーピングしたことを特徴とする。請求項 2 に記載の発明は、アクセプタ不純物をマグネシウム (Mg) としたことである。

【0007】 請求項 3 に記載の発明は、コンタクト層を、マグネシウム (Mg) が  $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  に添加された p 伝導型を示す層としたことである。請求項 4 に記載の発明は、p 層に対するコンタクト層であって金属電極に直接接合している層をマグネシウム (Mg) が  $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  に添加された p 伝導型を示す層としたことである。

【0008】 請求項 5 に記載の発明は、コンタクト層は、マグネシウム (Mg) が  $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  に添加され金属電極に直接接合した p 伝導型を示す第 1 層と、マグネシウム (Mg) が  $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  の範囲で前記第 1 層よりも低濃度に添加され p 伝導型を示す第 2 層との複層で構成したことを特徴とする。請求項 6 に記載の発明は、コンタクト層をマグネシウム (Mg) が  $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  に添加され金属電極に直接接合した p 伝導型を示す層、コンタクト層に接合する p 層をマグネシウム (Mg) が  $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  の範囲でコンタクト層よりも低濃度に添加され p 伝導型を示す層で構成したことを特徴とする。請求項 7 に記載の発明は、コンタクト層を GaN とし、金属電極をニッケル (Ni)、又は、ニッケル合金としたことを特徴とする。

## 【0009】

【発明の作用及び効果】上記のように、p層に対するコンタクト層であって金属電極に直接接合している層をp層よりも高濃度にアクセプタ不純物をドーピングしたことにより、金属電極に対してオーミック性を良好にすることができた。この結果、駆動電圧を4Vに低下させることができた。

【0010】特に、アクセプタ不純物をマグネシウム(Mg)とした場合には、マグネシウム(Mg)濃度を $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ とする場合が望ましい。マグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ に添加されたp伝導型を示す層は、金属電極に対してオーミック性を向上させることができるが、ホール濃度が低下する。従って、その層の下層、即ち、コンタクト層の第2層又はp層を、マグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲で金属電極に直接接合する層のマグネシウム(Mg)濃度より低濃度に添加されp伝導型を示す層とすることで、その層のホール濃度を大きくすることができるため、発光効率を低下させることがない。

#### 【0011】

#### 【実施例】

#### 第1実施例

図1において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1上に500ÅのAlNのバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約2.0μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープGaNから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3、膜厚約2.0μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープの $(\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2})_{y2}\text{In}_{1-y2}\text{N}$ から成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層4、膜厚約0.5μm、マグネシウム(Mg)、カドミウム(Cd)及びシリコンドープの $(\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1})_{y1}\text{In}_{1-y1}\text{N}$ から成るp伝導型の発光層5、膜厚約1.0μm、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、マグネシウム濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープの $(\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2})_{y2}\text{In}_{1-y2}\text{N}$ から成るp層61、膜厚約0.2μm、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、マグネシウム濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープのGaNから成る第2コンタクト層62、膜厚約500Å、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、マグネシウム濃度 $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープのGaNから成る第1コンタクト層63が形成されている。そして、第1コンタクト層63に接続するニッケルで形成された電極7と高キャリア濃度n<sup>+</sup>層4に接続するニッケルで形成された電極8が形成されている。電極7と電極8とは、溝9により電氣的に絶縁分離されている。

【0012】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、NH<sub>3</sub>とキャリアガスH<sub>2</sub>又はN<sub>2</sub>とトリメチルガリウム(Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMA」と記す)とトリメチルイ

ンジウム(In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMI」と記す)と、ダイメチルカドミニウム(Cd(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (以下「DMCd」と記す)とシラン(SiH<sub>4</sub>)とシクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (以下「CP<sub>2</sub>Mg」と記す)である。

【0013】まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH<sub>2</sub>を流速2 liter/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。

【0014】次に、温度を400℃まで低下させて、H<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMAを $1.8 \times 10^{-5}$ モル/分で供給してAlNのバッファ層2が約500Åの厚さに形成された。次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、膜厚約2.2μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープのGaNから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3を形成した。

【0015】以下、カドミウム(Cd)とシリコン(Si)を発光中心として発光ピーク波長を430nmに設定した場合の発光層5(アクティブ層)及びクラッド層4、6の組成比及び結晶成長条件の実施例を記す。上記の高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3を形成した後、続いて、サファイア基板1の温度を850℃に保持し、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を10 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、TMAを $0.47 \times 10^{-4}$ モル/分、TMIを $0.1 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、シランを導入し、膜厚約0.5μm、濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープの $(\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53})_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{N}$ から成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層4を形成した。

【0016】続いて、温度を850℃に保持し、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを $1.53 \times 10^{-4}$ モル/分、TMAを $0.47 \times 10^{-4}$ モル/分、TMIを $0.02 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、CP<sub>2</sub>Mgを $2 \times 10^{-4}$ モル/分とDMCdを $2 \times 10^{-7}$ モル/分とシランを $10 \times 10^{-9}$ モル/分導入し、膜厚約0.5μmのマグネシウム(Mg)とカドミウム(Cd)とシリコン(Si)ドープの $(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ から成る発光層5を形成した。この状態で発光層5は、まだ、高抵抗である。この発光層5におけるマグネシウム(Mg)の濃度は $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、カドミウム(Cd)の濃度は $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ であり、シリコン(Si)の濃度は $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ である。

【0017】続いて、温度を1100℃に保持し、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、TMAを $0.47 \times 10^{-4}$ モル/分、TMIを $0.1 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、CP<sub>2</sub>Mgを $2 \times 10^{-4}$ モル/分導入し、膜厚約1.0μmのマグネシウム(Mg)ドープの $(\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53})_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{N}$ から成るp層61を形成した。p層61のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、p層61は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega \text{cm}$ 以上の絶縁体である。次に、温度を850℃に保持し、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、CP<sub>2</sub>Mgを $2 \times 10^{-4}$ モル/分の割合

で導入し、膜厚約0.2  $\mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)ドーブのGaN から成る第2コンタクト層62を形成した。第2コンタクト層62のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、第2コンタクト層62は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。続いて、温度を850  $^{\circ}\text{C}$ に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10 liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $4 \times 10^{-4}$ モル/分の割合で導入し、膜厚約500  $\text{\AA}$ のマグネシウム(Mg)ドーブのGaN から成る第1コンタクト層63を形成した。第1コンタクト層63のマグネシウムの濃度は $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、第1コンタクト層63は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0018】次に、反射電子線回折装置を用いて、第1コンタクト層63、第2コンタクト層62、p層61及び発光層5に一樣に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧約10KV、試料電流1  $\mu\text{A}$ 、ビームの移動速度0.2mm/sec、ビーム径60  $\mu\text{m}$   $\phi$ 、真空度 $5.0 \times 10^{-5}$  Torrである。この電子線の照射により、第1コンタクト層63、第2コンタクト層62、p層61及び発光層5は、それぞれ、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率2  $\Omega\text{cm}$ 、0.8  $\Omega\text{cm}$ 、0.8  $\Omega\text{cm}$ のp伝導型半導体となった。このようにして、図2に示すような多層構造のウエハが得られた。

【0019】以下に述べられる図3から図7は、ウエハ上の1つの素子のみを示す断面図であり、実際は、この素子が連続的に繰り返されたウエハについて、処理が行われ、その後、各素子毎に切断される。

【0020】図3に示すように、第1コンタクト層63の上に、スパッタリングにより $\text{SiO}_2$ 層11を2000  $\text{\AA}$ の厚さに形成した。次に、その $\text{SiO}_2$ 層11上にフォトレジスト12を塗布した。そして、フォトリソグラフにより、第1コンタクト層63上において、高キャリア濃度 $n^+$ 層4に至るように形成される孔15に対応する電極形成部位Aとその電極形成部をp層61の電極と絶縁分離する溝9を形成する部位Bのフォトレジストを除去した。

【0021】次に、図4に示すように、フォトレジスト12によって覆われていない $\text{SiO}_2$ 層11をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。次に、図5に示すように、フォトレジスト12及び $\text{SiO}_2$ 層11によって覆われていない部位のp層6とその下の発光層5、高キャリア濃度 $n^+$ 層4の上面一部を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/ $\text{cm}^2$ 、 $\text{BCl}_3$ ガスを10 ml/分の割合で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。この工程で、高キャリア濃度 $n^+$ 層4に対する電極取出しのための孔15と絶縁分離のための溝9が形成された。

【0022】次に、図6に示すように、p層61上に残っている $\text{SiO}_2$ 層11をフッ化水素酸で除去した。次に、図7に示すように、試料の上全面に、Ni層13を蒸着により形成した。これにより、孔15には、高キャリア濃

度 $n^+$ 層4に電氣的に接続されたNi層13が形成される。そして、図7に示すように、そのNi層13の上にフォトレジスト14を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト14が高キャリア濃度 $n^+$ 層4及びp層61に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

【0023】次に、図7に示すようにそのフォトレジスト14をマスクとして下層のNi層13の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングした。この時、絶縁分離のための溝9に蒸着されたNi層13は、完全に除去される。次に、フォトレジスト14をアセトンで除去し、高キャリア濃度 $n^+$ 層4の電極8、第1コンタクト層63の電極7が残された。その後、上記の如く処理されたウエハは、各素子毎に切断され、図1に示すp p n構造の窒化ガリウム系発光素子を得た。

【0024】このようにして得られた発光素子は、駆動電流20mAで駆動電圧4Vで、発光ピーク波長430nm、発光強度1cdであった。

【0025】又、上記の発光層5におけるカドミウム(Cd)とシリコン(Si)の濃度は、それぞれ、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20}$ の範囲が発光強度を向上させる点で望ましい。又、シリコン(Si)の濃度は、カドミウム(Cd)に比べて、1/2  $\sim$  1/10の程度少ない方がより望ましい。

【0026】上記の実施例では、発光層5のバンドギャップが両側に存在するp層6と高キャリア濃度 $n^+$ 層4のバンドギャップよりも小さくなるようなダブルヘテロ接合に形成されている。又、これらの3つの層のAl、Ga、Inの成分比は、GaNの高キャリア濃度 $n^+$ 層の格子定数に一致するように選択されている。

#### 【0027】第2実施例

第1実施例の発光層5は、マグネシウム(Mg)とカドミウム(Cd)とシリコン(Si)とが添加されているが、第2実施例の発光層5は、図8に示すように、マグネシウム(Mg)と亜鉛(Zn)とシリコン(Si)とが添加されている。上記の高キャリア濃度 $n^+$ 層3を形成した後、続いて、サファイア基板1の温度を800  $^{\circ}\text{C}$ に保持し、 $\text{N}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10 liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、TMAを $0.47 \times 10^{-4}$ モル/分、TMIを $0.1 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、シランを導入し、膜厚約0.5  $\mu\text{m}$ 、濃度 $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ のシリコンドーブの $(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{N}$ から成る高キャリア濃度 $n^+$ 層4を形成した。

【0028】続いて、温度を1150 $^{\circ}\text{C}$ に保持し、 $\text{N}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10 liter/分、TMGを $1.53 \times 10^{-4}$ モル/分、TMAを $0.47 \times 10^{-4}$ モル/分、TMIを $0.02 \times 10^{-4}$ モル/分、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $2 \times 10^{-4}$ モル/分、シランを $10 \times 10^{-9}$ モル/分、DEZを $2 \times 10^{-4}$ モル/分で7分導入し、膜厚約0.5  $\mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)とシリコン(Si)と亜鉛(Zn)のドーブされた $(\text{Al}_{0.09}\text{Ga}_{0.91})_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{N}$ から成る発光層5を形成した。この発光層5におけるマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ であり、亜鉛(Zn)の濃度は $2 \times$

$10^{18}/\text{cm}^3$ であり、シリコン(Si)の濃度は $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ である。

【0029】続いて、温度を $1100^\circ\text{C}$ に保持し、 $\text{N}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、TMAを $0.47 \times 10^{-4}$ モル/分、TMIを $0.1 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $2 \times 10^{-4}$ モル/分導入し、膜厚約 $1.0 \mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)ドーブの $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.06}\text{N}$ から成るp層61を形成した。p層61のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、p層61は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0030】さらに、温度を $850^\circ\text{C}$ に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $2 \times 10^{-4}$ モル/分の割合で導入し、膜厚約 $0.2 \mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)ドーブのGaNから成る第2コンタクト層62を形成した。第2コンタクト層62のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、第2コンタクト層62は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。続いて、温度を $850^\circ\text{C}$ に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $4 \times 10^{-4}$ モル/分の割合で導入し、膜厚約 $500 \text{ \AA}$ のマグネシウム(Mg)ドーブのGaNから成る第1コンタクト層63を形成した。第1コンタクト層63のマグネシウムの濃度は $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、第1コンタクト層63は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0031】次に、反射電子線回折装置を用いて、第1実施例と同様に、第1コンタクト層63、第2コンタクト層62、p層61及び発光層5に一樣に電子線を照射した。これにより、第1コンタクト層63、第2コンタクト層62、p層61及び発光層5をp伝導型化することができた。この発光ダイオード10は駆動電流20mAで駆動電圧4Vであり、発光ピーク波長は、 $430\text{nm}$ であり、発光強度は1000mcdである。

### 【0032】第3実施例

第3実施例の発光ダイオードは、第2実施例の発光ダイオードと異なり、図9に示すように、p伝導型の発光層5にはマグネシウム(Mg)と亜鉛(Zn)とシリコン(Si)が同時にドーブされた $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{N}$ 、p層61はマグネシウム(Mg)のドーブされた $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1}\text{N}$ 、高キャリア濃度 $n^+$ 層4はシリコン(Si)のドーブされた $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2}\text{N}$ で形成した。そして、組成比 $x_1, y, x_2$ は、発光層5のバンドギャップが高キャリア濃度 $n^+$ 層4、p層61のバンドギャップに対して小さくなるダブルヘテロ接合が形成されるように設定される。尚、第1コンタクト層62、第2コンタクト層63は第1実施例、第2実施例と同様である。

【0033】図10において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1上に $500 \text{ \AA}$ のAlNのバッファ層2が形成されている。そ

のバッファ層2の上には、順に、膜厚約 $4.0 \mu\text{m}$ 、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドーブGaNから成る高キャリア濃度 $n^+$ 層4、膜厚約 $0.5 \mu\text{m}$ 、マグネシウム、亜鉛及シリコンドーブの $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ から成る発光層5、膜厚約 $0.5 \mu\text{m}$ 、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドーブの $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ から成るp層61、膜厚約 $0.2 \mu\text{m}$ 、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、マグネシウム濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドーブのGaNから成る第2コンタクト層62、膜厚約 $500 \text{ \AA}$ 、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、マグネシウム濃度 $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドーブのGaNから成る第1コンタクト層63が形成されている。そして、第1コンタクト層63に接続するニッケルで形成された電極7と高キャリア濃度 $n^+$ 層4に接続するニッケルで形成された電極8が形成されている。電極7と電極8とは、溝9により電氣的に絶縁分離されている。

【0034】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。第1実施例と同様に、AlNのバッファ層2まで形成する。次に、サファイア基板1の温度を $1150^\circ\text{C}$ に保持し、膜厚約 $4.0 \mu\text{m}$ 、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドーブのGaNから成る高キャリア濃度 $n^+$ 層4を形成した。

【0035】以下、亜鉛(Zn)とシリコン(Si)を発光中心として発光ピーク波長を $450\text{nm}$ に設定した場合の発光層5、クラッド層、即ち、p層61、第2コンタクト層62、第1コンタクト層63の組成比及び結晶成長条件の実施例を記す。上記の高キャリア濃度 $n^+$ 層4を形成した後、続いて、サファイア基板1の温度を $850^\circ\text{C}$ に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $1.53 \times 10^{-4}$ モル/分、TMIを $0.02 \times 10^{-4}$ モル/分、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $2 \times 10^{-4}$ モル/分、DMZを $2 \times 10^{-7}$ モル/分、シランを $10 \times 10^{-9}$ モル/分で導入し、膜厚約 $0.5 \mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)と亜鉛(Zn)とシリコン(Si)ドーブの $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ の発光層5を形成した。この状態で発光層5は、まだ、高抵抗である。

【0036】続いて、温度を $850^\circ\text{C}$ に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、TMAを $0.47 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $2 \times 10^{-7}$ モル/分で7分導入し、膜厚約 $0.5 \mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)のドーブされた $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ から成るp層61を形成した。p層61は未だこの状態で抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。p層61におけるマグネシウム(Mg)の濃度は、 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ である。

【0037】続いて、温度を $850^\circ\text{C}$ に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $2 \times 10^{-4}$ モル/分導入し、膜厚約 $0.5 \mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)ドーブのGaNから成る第2コンタクト層62を形成した。第2コンタクト層62のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、第2コンタクト層62は、まだ、抵抗率 $10^8$

$\Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。続いて、温度を850℃に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10 liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $4 \times 10^{-4}$ モル/分の割合で導入し、膜厚約500 Åのマグネシウム(Mg)ドーブのGaNから成る第1コンタクト層63を形成した。マグネシウムの濃度は $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。

【0038】次に、反射電子線回折装置を用いて、発光層5、p層61、第2コンタクト層62及び第1コンタクト層63に様に電子線を照射した。電子線の照射条件は、第1実施例と同一である。この電子線の照射により、p層61、第2コンタクト層62及び第1コンタクト層63は、それぞれ、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率0.8、0.8、 $2 \Omega\text{cm}$ のp伝導型半導体となった。

【0039】電極面積 $6 \times 10^{-4}\text{cm}^2$ の時、この発光素子の駆動電圧は電流20mA時4Vであり、接触抵抗は30~40Ωであった。又、電極面積 $1.6 \times 10^{-3}\text{cm}^2$ の時、この発光素子の駆動電圧は電流20mA時3.5Vであり、接触抵抗は10~15Ωであった。

【0040】尚、GaNの第1コンタクト層63を形成する時に、Mg濃度を $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ から $2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ まで変化させて発光素子を形成した。図11は、この時の電流20mA時の素子の駆動電圧を示したものである。駆動電圧は11.2Vから4.0Vまで変化し、電極7と第1コンタクト層63との接触抵抗は250Ω~30Ωまで変化した。そして、Mgの濃度が $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の時、駆動電圧は最低値4.0V、接触抵抗30Ωの最低値を示し、Mgの濃度が $2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の時、駆動電圧は5.0V、接触抵抗70Ωと上昇した。このことから、駆動電圧を5V以下とするには、第1コンタクト層63のMg濃度を $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の範囲とするのが望ましいのが分った。

【0041】又、図12は第2コンタクト層62又はp層61を形成する時のMg濃度とその層におけるホール濃度との関係を示したものである。Mg濃度を $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ まで増加させるとホール濃度は $7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ まで増加して飽和する。その後、Mg濃度を増加させると、ホール濃度は低下し、素子の発光効率が低下して好ましくない。従って、第2コンタクト層62又はp層61のMg濃度を $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲で第1コンタクト層63のMg濃度より低濃度とするのが望ましく、その電極のホール濃度を大きくすることができるため、素子の発光効率を低下させることがない。

【0042】上記の実施例において、発光層5における亜鉛(Zn)とシリコン(Si)の濃度は、それぞれ、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20}$ の範囲が発光強度を向上させる点で望ましいことが分かった。さらに好ましくは $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19}$ の範囲が良い。 $1 \times 10^{18}$ より少ないと効果が少なく、 $1 \times 10^{19}$ より多いと結晶性が悪くなる。又、シリコン(Si)の濃度は、亜鉛(Zn)に比べて、10倍~1/10が好ましく、さらに好ましくは1~1/10の間程度か、少ないほ

うがより望ましい。

【0043】又、上記の実施例において、コンタクト層として、高濃度にマグネシウム(Mg)を添加した第1コンタクト層63と、第1コンタクト層63よりも低い濃度にマグネシウム(Mg)を添加した第2コンタクト層62との2層構造とした。しかし、p層5のマグネシウム(Mg)濃度よりも高いマグネシウム(Mg)濃度のコンタクト層を1層だけ電極7、8の直下に設けても良い。又、コンタクト層としてGaNを用いたが、p層5と同一組成比の混晶を用いても良い。

【0044】又、アクセプタ不純物は、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)を用いても良い。さらに、ドナー不純物には、炭素(C)、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、錫(Sn)、鉛(Pb)を用いることができる。

【0045】さらに、ドナー不純物として、イオウ(S)、セレン(Se)、テルル(Te)を用いることもできる。p型化は、電子線照射の他、熱アニーリング、 $\text{N}_2$ プラズマガス中での熱処理、レーザ照射により行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な第1実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図2】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図5】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図6】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図7】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図8】第2実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図9】第3実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図10】第3実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図11】第1コンタクト層におけるマグネシウム濃度と素子の駆動電圧との関係を示した測定図。

【図12】第2コンタクト層又はp層におけるマグネシウム濃度とホール濃度との関係を示した測定図。

#### 【符号の説明】

10…発光ダイオード

1…サファイア基板

2…パッファ層

3…高キャリア濃度n<sup>+</sup>層



11

12

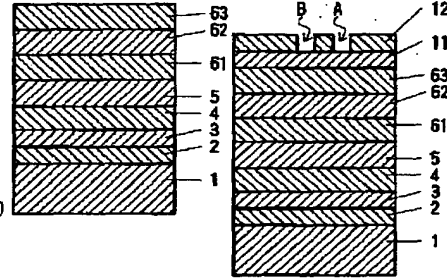
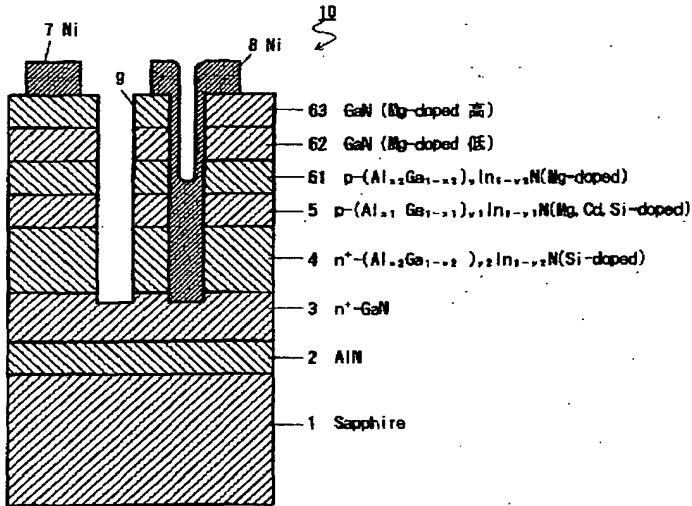
4...高キャリア濃度  $n^+$  層  
 5...発光層  
 6...p層  
 6 1...p層

6 2...第2コンタクト層  
 6 3...第1コンタクト層  
 7, 8...電極  
 9...溝

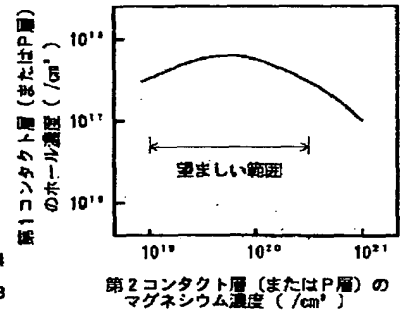
【図 1】

【図 2】

【図 3】



【図 1 2】

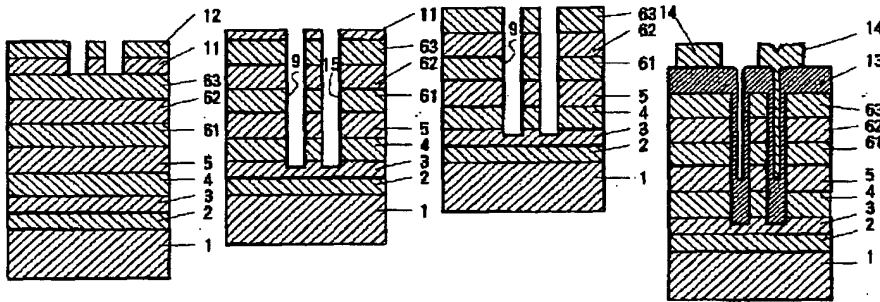


【図 4】

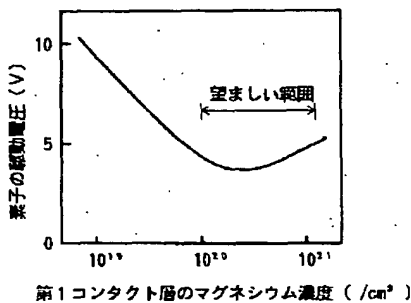
【図 5】

【図 6】

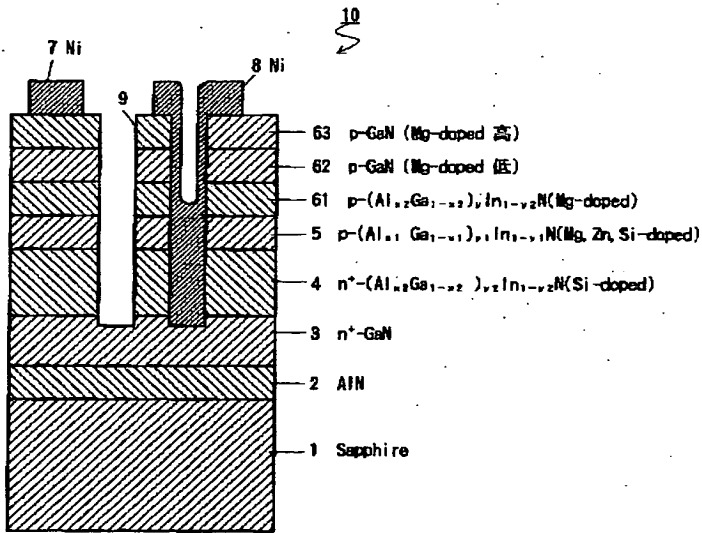
【図 7】



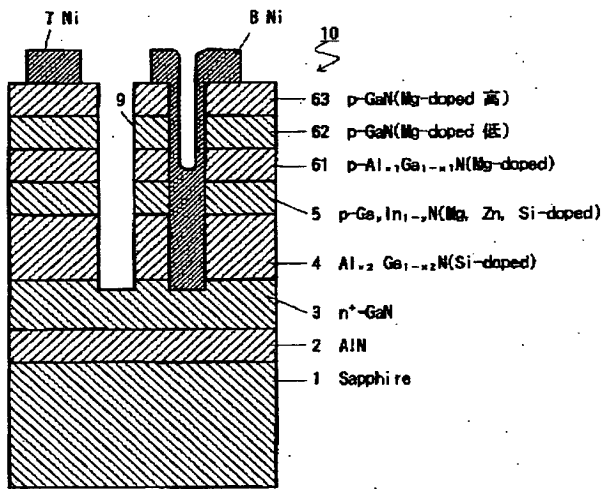
【図 1 1】



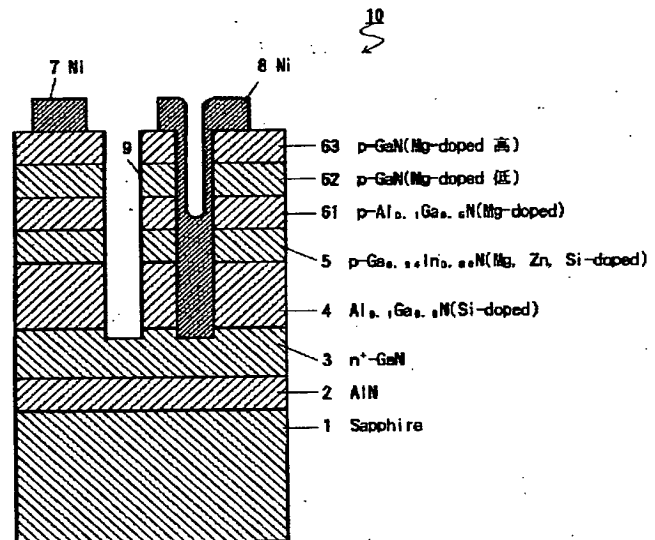
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72) 発明者 柴田 直樹  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 浅見 慎也  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 小池 正好  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 梅崎 潤一  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 小澤 隆弘  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内